

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-140550

(43)Date of publication of application : 23.05.2000

(51)Int. Cl.

B01D 53/02

B01D 53/04

B01J 20/18

B01J 20/34

(21)Application number : 11-296728

(71)Applicant : L' AIR LIQUIDE

(22)Date of filing : 19.10.1999

(72)Inventor : MILLET CYRILLE
KRAUS GEORGES
GABILLARD JEAN-PIERRE
MOREAU SERGE

(30)Priority

Priority number : 98 9813137

Priority date : 20.10.1998

Priority country : FR

(54) PROCESS FOR SEPARATING DINITROGEN MONOXIDE FROM GAS FLOW

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separation process (especially TSA type separation process) of dinitrogen monoxide N₂O (further carbon dioxide CO₂ or ethylene C₂H₄ and the like as the case may be), contained in gas flow (e.g. air) as impurities.

SOLUTION: Dinitrogen monoxide and the like being impurities are removed by the use of faujasite type zeolite. In faujasite type zeolite, Si/Al ratio is 1-1.5 and 0-35% K⁺ cation, 1-99% Na⁺ cation and 1-99% (preferably ≥50%) Ca²⁺ cation are contained. A separating process is performed preferably in a temperature range from about -40°C to 80°C, further preferable at room temperature. This process is especially effective as a method for purifying air of a raw material prior to low-temperature distillation process of air.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-140550

(P 2 0 0 0 - 1 4 0 5 5 0 A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000. 5. 23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B01D 53/02		B01D 53/02	Z
53/04		53/04	G
			B
B01J 20/18		B01J 20/18	D
			E

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-296728	(71) 出願人	591036572 レール・リキード・ソシエテ・アノニム・ プール・レテュード・エ・レクスプロワタ シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ ード フランス国、75321 パリ・セデクス 07、 カイ・ドルセイ 75
(22) 出願日	平成11年10月19日 (1999. 10. 19)	(72) 発明者	シリル・ミレ フランス国、75014 パリ、プールバール ・モンパルナス、74
(31) 優先権主張番号	9 8 1 3 1 3 7	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外4名)
(32) 優先日	平成10年10月20日 (1998. 10. 20)		
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

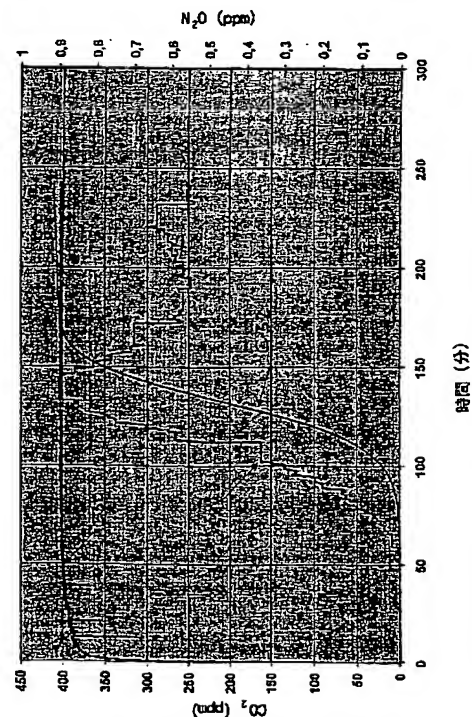
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス流れから亜酸化窒素を分離するプロセス

(57) 【要約】

【課題】 ガス流れ（例えば、空気）中に不純物として含まれている亜酸化窒素 N_2O （場合により更に、二酸化炭素 CO_2 またはエチレン C_2H_4 など）の分離プロセス（特にT S Aタイプの分離プロセス）を提供する。

【解決手段】 不純物である亜酸化窒素類が、フォージャサイト型ゼオライトによって除去される。このフォージャサイト型ゼオライトは、 Si/Al 比が1~1.5であって、0~35%の K^+ カチオン、1~99%の Na^+ カチオン、及び1~99%（好ましくは、50%以上）の Ca^{2+} カチオンを含んでいる。分離プロセスは、好ましくは、約-40℃から+80℃までの温度範囲で、更に好ましくは室温で行われる。このプロセスは、特に、空気の低温精留プロセスに先立って原料空気を精製する方法として有効である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガス流れから少なくとも亜酸化窒素 (N_2O) を分離するプロセスであって、下記特徴を備える：前記亜酸化窒素の少なくとも一部は、少なくとも一種類のフォージサイト型ゼオライトを含有する少なくとも一種類の吸着剤によって除去され、

このフォージサイト型ゼオライトは、 Si/Al 比が約 1 以上 1.5 以下であって、35% 以下の K^+ カチオン、1% 以上 99% 以下の Na^+ カチオン、及び 1% 以上 99% 以下の Ca^{2+} カチオンを含んでいる。

【請求項 2】 下記特徴を有する請求項 1 に記載のプロセス：前記少なくとも一種類のフォージサイト型ゼオライトを含有する少なくとも一種類の吸着剤は、X タイプ・ゼオライトまたは LSX タイプ・ゼオライトであって、 Si/Al 比が約 1 以上 1.25 以下であり、好ましくは、少なくとも一種類の LSX タイプ・ゼオライトであって、その Si/Al 比が 1 のオーダーである。

【請求項 3】 下記特徴を有する請求項 1 または 2 に記載のプロセス：前記少なくとも一種類の吸着剤は、少なくとも一種類の A タイプ・ゼオライトと、少なくとも一種類の X タイプ・ゼオライトまたは LSX タイプ・ゼオライトとの混合物である。

【請求項 4】 下記特徴を有する請求項 1 から 3 のいずれかに記載のプロセス：前記 X タイプ・ゼオライトまたは LSX タイプ・ゼオライトは、12% 以下の K^+ カチオンを含有し、および/または、前記 X タイプ・ゼオライトまたは LSX タイプ・ゼオライトは、30% 以上の Ca^{2+} カチオンを含有し、好ましくは、50% 以上の Ca^{2+} カチオンを含有し、更に好ましくは、60% 以上 95% 以下の Ca^{2+} カチオンを含有する。

【請求項 5】 下記特徴を有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載のプロセス：当該プロセスは、更に、「水蒸気、二酸化炭素、一酸化炭素、水素及び炭化水素、特に、エチレン、プロパン、および/または、メタン」のグループの中から選択された少なくとも一種類の不純物を除去する少なくとも一つのステップを有する。

【請求項 6】 下記特徴を有する請求項 5 に記載のプロセス：不純物として含有される水蒸気及び二酸化炭素の少なくとも一部の除去は、活性アルミナ粒子が充填された少なくとも一つの吸着床で行われる。

【請求項 7】 下記特徴を有する請求項 1 から 6 のいずれかに記載のプロセス：当該プロセスは、TSA プロセスに属する精製プロセスであって、好ましくは、約 -40℃ から +80℃ までの温度範囲で行われる TSA プロセスである。

【請求項 8】 下記特徴を有する請求項 1 から 7 のいずれかに記載のプロセス：当該プロセスにおいて、吸着ステップは 10^5 Pa 以上 10^7 Pa 以下の圧力で行われ、および/または、脱離ステップは 5×10^5 Pa 以

下 10^4 Pa 以上の圧力で行われ、好ましくは、脱離ステップは大気圧にほぼ等しい圧力で行われる。

【請求項 9】 下記特徴を有する請求項 1 から 8 のいずれかに記載のプロセス：更に、前記少なくとも一種類の吸着剤を再生するステップを有し、好ましくは、その再生を 50℃ 以上 250℃ 以下の温度で行う。

【請求項 10】 下記特徴を有する請求項 1 から 9 のいずれかに記載のプロセス：精製される前記ガス流れは、空気であって、好ましくは、次に空気の低温精溜プロセスに送られる空気である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガス流れ（例えば、空気）中に不純物として含まれている亜酸化窒素 (N_2O)、場合により更に水蒸気 (H_2O)、炭化水素 (C_nH_m) 類、および/または、二酸化炭素 (CO_2) を除去するためのプロセスに係る。このプロセスは、特に、空気の低温精溜に先立って原料空気を精製する際に有効である。

【0002】

【従来の技術】ある種のガスについては、工業プロセスにおいて使用する前に、それに含有されている不純物を予め取り除いておく必要がある。

【0003】外界の空気には、通常、約 250 から 500 ppm の二酸化炭素 (CO_2)、様々な濃度の水蒸気、および/または、エチレンなどの炭化水素が含まれている。従って、低温分離プロセスに先立って、特に低温精溜プロセスに先立って、空気からこのような不純物を予め取り除いておく必要がある。

【0004】これは、その様な空気の前処理工程を省略すると、 CO_2 、場合により更に H_2O 、および/または、エチレンなどの炭化水素が、低温下で凝固し、熱交換器及び精溜塔を閉塞させる要因となるからである。その結果、一方では、装置の能力を低下させ、他方では、回収対象の空気成分（酸素あるいは窒素など）の純度の低下を招くことになる。

【0005】更に、外界の空気に含まれることがある炭化水素が、コールドボックス内の液体酸素の中に蓄積されることがあり、その場合には、プラントの爆発を招く危険もある。

【0006】事実、低温精製塔において、外界の空気に含まれている酸素よりも沸点が高い不純物が、精溜塔の底部の液体中に濃縮され易いことが知られている。

【0007】明白な安全上の理由で、液体酸素中に不純物として含まれる炭化水素の濃度を可能な限り減少させることが望ましい。

【0008】この様な理由で、一般的に、低温精溜プラントには、外界の空気に含まれている不純物を取り除くための空気の予備精製ユニットが設けられている。

【0009】空気の予備精製を目的として、これまで

に、数々の技術及びプロセスが提案されている。

【0010】空気などのガス流れ中に不純物として含まれているCO₂及びH₂Oを取り除くための第一の方法は、これらの不純物を凍結させることである。即ち、上記の不純物を、低温において凝固または結晶化させることである。しかしながら、この方法は、装置コスト及びエネルギーコストの観点から有利ではないので、ほとんど採用されていない。

【0011】この方法に代わるものとして、処理対象のガス流れ中に含まれている二酸化炭素（場合により、更に水蒸気）を適当な吸着剤を用いて吸着する方法がある。なお、この吸着剤として、ゼオライトまたは活性アルミナが使用される。

【0012】ゼオライト及び活性アルミナは、事実、吸着タイプのガス分離プロセスで最も一般的に使用される吸着剤に属している。

【0013】このため、米国特許公報 US-A-3, 885, 927号 には、Xゼオライトを使用する事例が記載されている。このXゼオライトは、バリウム・カチオンによって90%以上カチオン交換されており、ナトリウム・カチオンのみを含有するXゼオライトと比べて、CO₂の吸着率が約40%高い。

【0014】更に、欧州特許庁公開公報 EP-A-2 84, 850号 には、フォージャサイト型ゼオライトを使用してガス流れを精製するプロセスが記載されている。このフォージャサイト型ゼオライトは、Si/Al比が1から2.5の間であって、ストロンチウム・カチオンまたはバリウム・カチオンなどの二価のカチオンによって90%以上カチオン交換されている。

【0015】更に、米国特許公報 US-A-4, 775, 396号 には、窒素、水素及びメタンなどのような「スイートガス」（腐食性ガスを含有していない天然ガス）中に含まれている二酸化炭素の選択吸着プロセスについて記載されている。ここでは、フォージャサイト型ゼオライトが充填された固定吸着床を用いるPSA（Pressure Swing Adsorption: 圧力スイング吸着）プロセスが使用されている。ここで使用されるフォージャサイト型ゼオライトは、亜鉛、レアアース類、アンモニウムからなるグループの中から選択された任意のカチオンによって20%以上カチオン交換され、アルカリ金属カチオンまたはアルカリ土類金属カチオンによって80%以下カチオン交換されたものである。

【0016】更に、フランス公開公報 FR-A-2, 335, 258号 には、混合ガスの精製プロセスが記載されている。この混合ガスは、窒素、水素、アルゴン、および/または、酸素を含有するほか、不純物として、一酸化炭素、二酸化炭素及び水を含んでいる。上記の不純物は、-40℃から+4℃までの温度で、Aタイプ・ゼオライトまたはXタイプ・ゼオライトによって吸着される。この文献に記載されているAタイプ・ゼオ

ライトは、カルシウムカチオンによって72%以上80%以下カチオン交換されたものであって、そのSi/Al比は最大1である。また、Xタイプ・ゼオライトは、カチオン交換されたものまたはカチオン交換されていないものであって、そのSi/Al比は1.15以上1.5以下である。なお、慣習的に、Si/Al比が1.15以下のXタイプ・ゼオライトは、LSXゼオライト（低シリカXゼオライト）またはシリカ低減ゼオライトと呼ばれている。

【0017】同様に、欧州特許庁公開公報 EP-A-0, 718, 024号 には、Xタイプ・ゼオライトを用いて、ガス流れ中からCO₂を除去するプロセスについて記載されている。このXタイプ・ゼオライトのSi/Al比は、最大約1.15である。吸着温度は、約-50℃から+80℃の範囲である。この文献には、更に、Xタイプ・ゼオライトまたはLSXゼオライトを使用した場合の結果についても記載されている。これらのXタイプ・ゼオライトまたはLSXゼオライトは、カチオン交換されていないか、または、リチウム、カルシウムもしくはレアアース・カチオンによってカチオン交換されたものである。

【0018】更に、旧ソ連特許公報 SU-A-1, 357, 053号 には、モルデナイト型ゼオライト（“mordenite-type zeolite”）について記載されている。このモルデナイト型ゼオライトは、亜酸化窒素を除去するため、バリウム・カチオンによってカチオン交換したものであり、この吸着剤の再生温度は約180℃である。

【0019】更に、旧東独特許公報 DD-A-657, 053号 には、食品の保存のために吸着剤を用いて環境を浄化する方法が記載されている。この吸着剤は、活性カーボン、及びカルシウム・カチオンによってカチオン交換されたAタイプ・ゼオライトからなる混合物である。

【0020】しかしながら、以上に挙げた従来のプロセスは、完全に満足すべきものとは考えられない。

【0021】その理由は、例えば標準的な13Xゼオライトなどのような、いくつかの吸着剤は、通常、空気中に含まれるCO₂及び水蒸気を除去するために使用されるものであって、空気中に含まれることがあるいくつかの他の化合物、例えば、エチレン、プロパン、メタン、エタン、および/または、亜酸化窒素については、部分的に捕捉するか、あるいは全く捕捉しない。

【0022】このことは、“Linde Reports on Science and Technology, 36/1983, Dr J. Reyhning”中の記事：「モレキュラ・シーブ吸着剤を用いた空気分離プラントのプロセスからの炭化水素の除去」に記載されている。同様に、このことは、“MUST '96”

（“Munich Meeting on Air Separation Technology, October 10-11, 1996, Dr U. Wenning”）中

の記事：「空気分離プラントにおける窒素酸化物」にも記載されている。そこでは、5Aタイプ・ゼオライトが、空気中に含まれている亜酸化窒素の捕捉に有効ではないことが強調されている。

【0023】以上の様に、空気中に不純物として様々な濃度で含まれているエタン、プロパン、亜酸化窒素及びエチレンを考慮した場合、一般的に、次のようなことが言える。

【0024】(a) エチレンは、液体酸素に対して可溶性の不飽和炭化水素であって、低い溶質-ガス平衡係数を有し、30,000ppmのレベルまで溶解される。エチレンの凝固点は -169°C であって、これに対して、 $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ における液体酸素の温度は -181°C である、従って、空気の予備処理が行われていないか、あるいは、予備処理が不十分でエチレンが完全には捕捉されていない場合には、低温プラントの中でエチレンは固体の状態で存在する。

【0025】(b) エタン及びプロパンは、 $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ における液体酸素の前記温度では、液体の状態で存在する。

【0026】(c) 亜酸化窒素(N_2O)は、空気の深冷分離ユニットに別の問題を引き起こす。亜酸化窒素は、どこでも大気中に0.3ppmのレベルで含まれていて、毎年、0.3%のオーダーで増加している。先に挙げた炭化水素類とは異なり、亜酸化窒素は、液体酸素中においては不活性であり、その状態では何の危険も招かない。しかし、亜酸化窒素は、ほとんど常に、深冷分離ユニットの精留塔の中に入り込み、二酸化炭素と同様に、熱交換器内及び精留塔内に固形の堆積物を形成するので、その堆積を防止することが望ましい。

【0027】しかしながら、現在のところ、ガス流れ中に(特に、空気中に)不純物として含まれている亜酸化窒素(NO_2)を取り除くための、工業的なスケールで使用可能な、現実的に有効なプロセスは、知られていない。

【0028】なお、欧州特許庁公開公報EP-A-862,938号では、 NO_x 類、特に N_2O を除去するために、カチオン交換が行われていないゼオライト吸着剤(特に、13Xタイプ・ゼオライト)を使用することを推奨している。しかし、後述する様に、本願の発明者らにより実施された比較テストの結果によれば、13Xタイプ・ゼオライトは、特に N_2O を捕捉するためには、実際には有効ではない。

【0029】更に、深冷分離ユニットの中でこれらの不純物が飽和レベルに達しないように、これらの不純物をパーキングあるいは低温吸着によって除去する方法も知られている。

【0030】しかし、後者の方法は、コスト(特に、エネルギー・コスト)上の観点から非常に不利であり、従

って、完全に満足すべきものとは考えられていない

【0031】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、従来の精製プロセスを改善することにより、工業プラントの信頼性を改善することにより、具体的には、ガス流れ中(特に、低温精留プロセスに送られる原料空気中)に不純物として含まれる、特に亜酸化窒素(N_2O) (場合によれば、更にエチレンあるいは他の炭化水素)の除去方法についての問題を解決することにある。

【0032】

【課題を解決するための手段】本発明は、ガス流れから少なくとも亜酸化窒素(N_2O)を分離するプロセスであって、下記特徴を備える：前記亜酸化窒素の少なくとも一部は、少なくとも一種類のフォージャサイト型ゼオライトを含有する少なくとも一種類の吸着剤によって除去され、このフォージャサイト型ゼオライトは、 Si/Al 比が約1以上1.5以下であって、35%以下の K^+ カチオン、1%以上99%以下の Na^+ カチオン、及び1%以上99%以下の Ca^{2+} カチオンを含んでいる。

【0033】状況に応じて、本発明のプロセスは、下記の一ないしそれ以上の特徴を備える。

【0034】(a) 前記少なくとも一種類のフォージャサイト型ゼオライトを含有する少なくとも一種類の吸着剤は、Xタイプ・ゼオライトまたはLSXタイプ・ゼオライトであって、 Si/Al 比が約1以上1.25以下であり、好ましくは、少なくとも一種類のLSXタイプ・ゼオライトであって、その Si/Al 比が1のオーダーである。

【0035】(b) 前記少なくとも一種類の吸着剤は、少なくとも一種類のAタイプ・ゼオライトと、少なくとも一種類のXタイプ・ゼオライトまたはLSXタイプ・ゼオライトとの混合物である。

【0036】(c) 前記Xタイプ・ゼオライトまたはLSXタイプ・ゼオライトは、25%以下の K^+ カチオンを含有し、好ましくは、12%以下の K^+ カチオンを含有する。

【0037】(d) 前記Xタイプ・ゼオライトまたはLSXタイプ・ゼオライトは、30%以上の Ca^{2+} カチオンを含有し、好ましくは、50%以上の Ca^{2+} カチオンを含有し、更に好ましくは、60%以上95%以下の Ca^{2+} カチオンを含有する。

【0038】(e) 前記プロセスは、更に、「水蒸気、二酸化炭素、一酸化炭素、水素及び炭化水素、特に、エチレン、プロパン、および/または、メタン」のグループの中から選択された少なくとも一種類の不純物を除去する少なくとも一つのステップを有する。

【0039】(f) 不純物として含有される水蒸気及び二酸化炭素の少なくとも一部の除去は、活性アルミナ

粒子が充填された少なくとも一つの吸着床で行われる。

【0040】(g) 前記プロセスは、TSA (Temperature Swing Adsorption; 温度スイング吸着) プロセスに属する精製プロセスであって、好ましくは、約-40℃から+80℃までの温度範囲で行われるTSAプロセスである。

【0041】(h) 前記プロセスにおいて、脱離(放出)ステップは、 5×10^5 Pa以下 10^4 Pa以上の圧力で行われ、好ましくは、 1.4×10^5 Pa以下 0.9×10^5 Pa以上の圧力で行われ、更に好ましくは、大気圧にほぼ等しい圧力で行われる。

【0042】(i) 前記プロセスにおいて、吸着ステップは、 10^5 Pa以上 10^7 Pa以下の圧力で行われ、好ましくは、 3×10^5 Pa以上 6×10^6 Pa以上の吸着圧力で行われる。

【0043】(j) 前記プロセスは、更に、前記少なくとも一種の吸着剤を再生するステップを有し、好ましくは、その再生を50℃以上250℃以下の温度で行う。

【0044】(k) 前記プロセスにおいて、精製される前記ガス流れは、空気であって、好ましくは、次に空気の低温精留プロセスに送られる空気である。

【0045】本願明細書中において、「空気」という用語は、屋外の大気、または、建物、加熱された囲いもしくは加熱されていない囲いの中に取り入れられた周囲の空気を意味している。なお、この「空気」は、前もって、予備処理が施されたものであってもよい。この予備処理としては、酸化触媒を用いた酸化、少なくとも部分的な除湿、または、その構成ガスの組成の変更(例えば、特に、酸素もしくは窒素の追加もしくは除去)などがある。

【0046】また、Xタイプ・ゼオライトまたはLSXタイプ・ゼオライトには、更に、アルカリ土類金属のカチオン類、特に、マグネシウム、ストロンチウム、および/または、バリウムのカチオン、が含まれこともある。

【0047】また、吸着ステップは、少なくとも一つの吸着ユニットを用いて行われる。好ましくは、吸着ステップは、並列に設けられた二つの吸着ユニットを用いて行われる。後者の場合には、一方の吸着ユニットの運転中に、他方の吸着ユニットの再生が行われる。

【0048】また、前記ガス流れの精製プロセスは、更に、吸着剤を再生するための少なくとも一つのステップを含む。このステップでは、0℃以上300℃以下の温度で、好ましくは、50℃以上250℃以下の温度で、残りの窒素あるいは他の再生用ガスを用いて、吸着剤をフラッシュする。

【0049】

【発明の実施の形態】次に、本発明に基づくガス流れの精製プロセスの例について、図面を用いて、詳細に説明

する。但し、これらの例は、本発明の技術的範囲を何ら限定するものではない。

【0050】(例1)

“LSX (Si/Al=1) タイプ・ゼオライトの合成”

フォージャサイト構造を備え、Si/Al比が1.15以下のXタイプ・ゼオライト(いわゆる、LSXタイプ・ゼオライト)の合成を、従来の方法に基づいて行った。なお、この合成方法は、例えば、英国特許公報GB-A-1,580,928号に記載されている。

【0051】その結果得られたXタイプ・ゼオライトには、10%以上40%以下、一般的には20%以上30%以下のカリウム・カチオン、及び、60%以上90%以下のナトリウム・カチオンが含有されていた。なお、これは、他のカチオンの存在の可能性を否定するものではない。

【0052】カリウム及びナトリウムの両者を含有するLSXタイプ・ゼオライトは、通常、NaKLSXと呼ばれる。

【0053】この様にして合成されたNaKLSXにカチオン交換を施して、一種またはそれ以上の他の金属のカチオン(特に、カルシウム)を組み込んだ。これによって、上記NaKLSXに含有されているカリウム・カチオンの少なくとも一部、および/または、ナトリウム・カチオンの少なくとも一部、を目標の交換率レベルまでカルシウム・カチオンによって置換した。

【0054】換言すれば、NaKLSXから、CaNaKLSX(以下、「CaLSX」と呼ぶ)を得る。即ち、カリウム・カチオンの全部または一部、および/または、ナトリウム・カチオンの全部または一部、をカルシウム・カチオンによって置換することにより、カルシウム・カチオンを含有するNaKLSXを得る。

【0055】事実、後述する様に、ガス流れ中(特に、空气中)に含まれているN₂Oの除去を特に目的とするPSA(Pressure Swing Adsorption; 圧力スイング吸着)型プロセス、あるいは好ましくは、TSA(Temperature Swing Adsorption; 温度スイング吸着)型プロセス、においてゼオライトが使用される場合、LSXタイプ・ゼオライト中に含有されているカルシウム・カチオンは、特に、N₂Oに対するゼオライトの吸着性能に大きな影響を与える。

【0056】(例2)

“CaXゼオライトによるC₂H₄またはCO₂の吸着”

400ppmのCO₂(カーブC10)、または場合により、15ppmのC₂H₄、が人工的に添加された窒素を、10Xゼオライトの粒子と接触させた。この10Xゼオライト(以下、「CaXゼオライト」と呼ぶ)は、約96%までカルシウム・カチオンによって置換されており、残りの4%は、実質的にK⁺カチオン及びN

a⁺ カチオンである。

【0057】CaXゼオライトによるCO₂ またはC₂H₄の吸着は、圧力：6×10⁵ Pa、温度：20℃、流量：8.8Sm³/hで行われた。CaXゼオライトは、直径60mmの実験室型吸着ユニットに充填された。

【0058】CaXゼオライト粒子は約2mmの平均粒径を有し、ゼオライト床の厚さは250mmであった。

【0059】図1に、CO₂ 及びC₂H₄について得られたブレイクスルー曲線（ブレイクスルー時間）を示す。図1から分かる様に、本発明に基づくCaXゼオライトは、約70分間、二酸化炭素を有効に除去し（カーブC11）、約300分間、エチレンを有効に除去している（カーブC12）なお、本願明細書において「ブレイクスルー時間」とは、吸着の開始から、1ppmレベルのCO₂（C₂H₄）が吸着床の下流側で検出されるまでの時間を意味している。

【0060】（例3）

“比較テスト：カチオン交換が行われていない13XゼオライトによるC₂H₄及びCO₂の吸着”

例3は、カチオン交換が行われていない従来の13Xゼオライト粒子を用いて、例2と同様に、CO₂ またはC₂H₄に対する吸着性能を評価した結果である。

【0061】この13Xゼオライトを用いたテストは、例2に示したCaXゼオライトを用いたテストと同様の条件で行われた。但し、このテストにおいて、窒素に、450ppmのCO₂（カーブC20）、または、14ppmのC₂H₄（カーブC22）を人工的に添加した後、これを、上記の13Xゼオライトに接触させた。

【0062】図2に、得られた結果を示す。図2から分かる様に、カチオン交換が施されていない13Xゼオライトを用いた場合、CO₂のブレイクスルーは、約90分後に起こる（カーブC21）。この時間は、CaXゼオライトを用いた場合と比べて僅かに長い。

【0063】なお、比較のため、図2にはカーブC20及びカーブC22が示されている。これらのカーブは、それぞれ、吸着床の上流側におけるCO₂及びC₂H₄の含有量、即ち精製前のガス流れの不純物組成を表している。

【0064】CO₂に対する結果とは反対に、カチオン交換が施されていない13Xゼオライトを用いた場合、C₂H₄のブレイクスルーは、約30分後に起こる（カーブC23）。これに対して、本発明に基づくCaXゼオライトを用いた場合のブレイクスルーは、例2に示した様に、300分後に起きている。

【0065】以上の結果から、本発明に基づくCaXゼオライトは、カチオン交換が行われていない従来の13Xゼオライトと比べて、エチレンに対する吸着性能が顕著に改善されていることが分かる。

【0066】（例4）

“CaXゼオライト（60%Caを含有）を用いたN₂O及びCO₂の吸着”

この例4に示したテストは、先の例2に示したテストと同様な方法で行われた。このテストの目的は、本発明に基づくCaXゼオライト吸着剤の亜酸化窒素（N₂O）に対するブレイクスルー時間を評価することにある。

【0067】これを行うため、例2の場合と同様に、窒素に、0.9ppmの亜酸化窒素（N₂O）を人工的に添加した後、これをCaXゼオライトの粒子が充填された吸着床に接触させた。なお、このCaXゼオライト（以下、「CaXゼオライト」と呼ぶ）は、約60%までカルシウム・カチオンによって置換されている。

【0068】CaXゼオライト粒子の粒径は、約2mmであった。

【0069】その他の実験条件は、例2の場合と同一である。

【0070】図3に、得られた結果を示す。図3から分かる様に、N₂Oのブレイクスルーは約60分後に起こる（カーブC31）。これによって、本発明に基づくゼオライトがN₂Oを有効に吸着する性能を有していることが確認された。

【0071】なお、比較のため、図3にはカーブC30及びカーブC32が示されている。カーブC30は、吸着床の上流側におけるCO₂の含有量（400ppm）を、カーブC32は、CO₂のブレイクスルー曲線を、それぞれ表している。

【0072】この結果から、CaXを用いた場合、CO₂のブレイクスルーは、N₂Oのブレイクスルーとほぼ同時に起こることが分かる。

【0073】（例5）

“N₂Oで飽和されたCaXゼオライトの再生”

60%までカルシウム・カチオンによる置換が行われたXタイプ・ゼオライトを、圧力：6×10⁵ Paにおいて、0.5ppmの亜酸化窒素（N₂O）によって飽和させた。

【0074】次いで、上記ゼオライトを、最高260℃の温度（カーブC40）で、再生用ガス（例えば、窒素）の流れと接触させて再生させた。

【0075】再生用ガスの流れは、吸着ユニットの出口において回収され、分析され、脱離（放出）されたN₂Oの量（カーブC41）の変化が測定された。なお、この変化は、経過時間及び再生用ガスの温度に依存する。

【0076】図4に、その結果を示す。図4から分かる様に、CaXゼオライトに吸着されていたほとんど全てのN₂Oが、100℃以下の温度で脱離（放出）されている。

【0077】以上の様に、CaXゼオライトは13Xゼオライトよりも強い親和性をN₂Oに対して有しているが、ゼオライトの再生の際、CaXゼオライト粒子に吸着されたN₂Oの脱離は、13Xゼオライト粒子に対し

て従来から行われていたものと同様な条件で行うことができることが分かる。即ち、吸着剤粒子を高温（具体的には、100℃前後）のガスでフラッシュすることによって、再生させることができる。

【0078】換言すれば、本発明によれば、ガス流れに不純物として含まれているN₂Oの吸着に使用されたCaXゼオライト粒子の再生は、13Xゼオライトを使用する従来のプロセス（特に、TSA型の吸着プロセス）と比較して、エネルギーコストを増加させることなく実施することができる。

【0079】（例6）

“CaXゼオライト（86%Caを含有）を用いたN₂O及びCO₂の吸着”

この例6のテストは、先の例4のテストと同様な方法で行われた。このテストの目的は、本発明に基づく吸着剤の亜酸化窒素（N₂O）に対するブレイクスルー時間を評価することにある。この例で使用されたCaXゼオライトは、86%までカルシウム・カチオンによって置換されたものである。なお、例4で使用されたCaXゼオライトは、60%までカルシウム・カチオンによって置換されたものである。

【0080】窒素に、0.9ppmの亜酸化窒素（N₂O）を人工的に添加した後、または、約445ppmの二酸化炭素（CO₂）を人工的に添加した後（カーブC50）、これを86%までカルシウム・カチオンによって置換されたCaXゼオライトの粒子に接触させた。

【0081】なお、その他の実験条件は、例4の場合と同一である。

【0082】図5に、得られた結果を示す。図5から分かる様に、N₂Oのブレイクスルー（カーブC52）、及びCO₂のブレイクスルーは（カーブC51）、共に、約60分後に起こる。これによって、例4（図3）における結果が再確認された。即ち、本発明に基づくゼオライトがN₂O及びCO₂を有効に吸着する性能を有していることが確認された。

【0083】（例7）

“比較テスト：カチオン交換が行われていない13XゼオライトによるN₂O及びCO₂の吸着”

例4及び例6と同様なテストが、カチオン交換が行われていない従来の13Xゼオライト吸着剤を用いて行われた。

【0084】このテストにおいて、原料窒素の流れに、約5.5ppmのN₂O及び約374ppmのCO₂を添加した後、これを、圧力：6×10⁵Pa、温度：約20.5℃で、13Xゼオライトの粒子に接触させた。

【0085】図6に、その結果を示す。図6から分かる様に、カチオン交換が行われていない従来の13Xゼオライトは、本発明に基づくCaXゼオライトとは異なり、N₂Oを捕捉することができない。

【0086】このことは、図6に示されている様に、T

SAプロセスにおいて、従来の13Xゼオライトを吸着剤として使用したとき、N₂Oのブレイクスルーが15ないし20分後に起こり（カーブC60）、CO₂のブレイクスルーが約60分後に起こる（カーブC61）ことから分かる。

【0087】（例8）

“CaX（Si/Al=1.25）を用いた空気精製”

0.4ppmのN₂O、1ppmのC₂H₄、及び400ppmのCO₂を含有する外界の空気を、Xタイプ・ゼオライト（Si/Al=1.25）と接触させた。なお、このXタイプ・ゼオライトは、60%までCa²⁺カチオンによって置換され、約27%のNa⁺カチオン及び約13%のK⁺カチオンを含有している。

【0088】吸着温度は約20℃であり、吸着圧力は、約6×10⁵Paであった。

【0089】精製の後、空気は回収され、分析された。その結果、この様にして精製された空気には、N₂O、C₂H₄及びCO₂が、実質的に含まれていないことが判明した。

【0090】60%までCa²⁺カチオンによって置換された13Xゼオライトは、置換されていない従来の13Xゼオライトと比べて遥かに小さな吸着剤の容積で、空気中のN₂O、C₂H₄及びCO₂を同時に捕捉することができる。

【0091】（例9）

“CaLSX（Si/Al=1）を用いた空気精製”

この例6のテストは、先の例4のテストと同様な方法で行われた。即ち、0.4ppmのN₂O、1ppmのC₂H₄、及び400ppmのCO₂を含有する外界の空気を、LSXタイプ・ゼオライト（Si/Al=1）と接触させた。なお、このLSXタイプ・ゼオライト（低シリカタイプのゼオライト）は、約85%までCa²⁺カチオンによって置換され、他にNa⁺カチオン及びK⁺カチオンを含有している（Na⁺+K⁺≤15%）。

【0092】吸着温度は約20℃であり、吸着圧力は、約6×10⁵Paであった。

【0093】精製の後、空気は回収され、分析された。その結果、この様にして精製された空気には、N₂O、C₂H₄及びCO₂が、実質的に含まれていないことが判明した。

【0094】85%までCa²⁺カチオンによって置換されたLSXゼオライトは、空気中のN₂O、C₂H₄及びCO₂を同時に捕捉することができることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づくCaXゼオライトを用いたCO₂またはC₂H₄の吸着試験の結果を示す図。

【図2】比較例として行われた13Xゼオライトを用いたCO₂またはC₂H₄の吸着試験の結果を示す図。

13

【図 3】本発明に基づく Ca X ゼオライトを用いた N_2 O 及び CO_2 の吸着試験の結果を示す図。

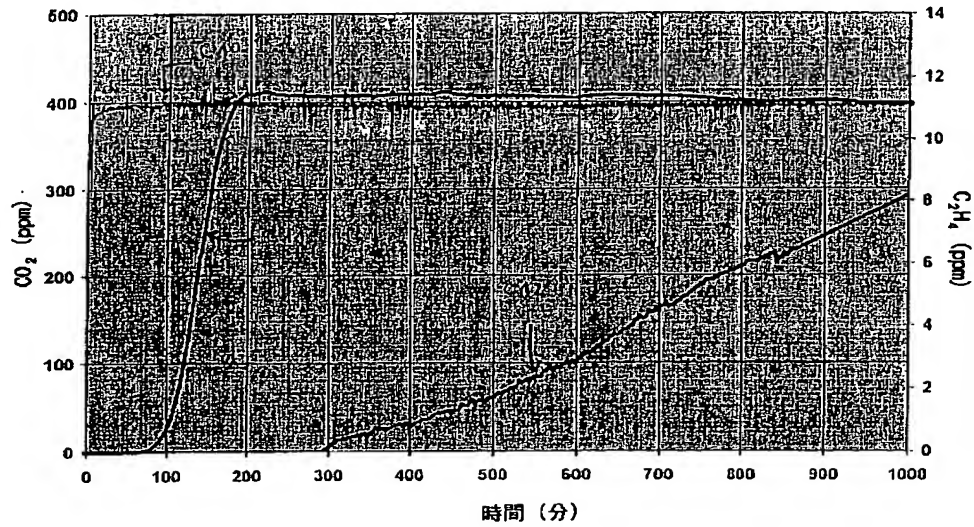
【図 4】本発明に基づく Ca X ゼオライトの再生試験の結果を示す図。

14

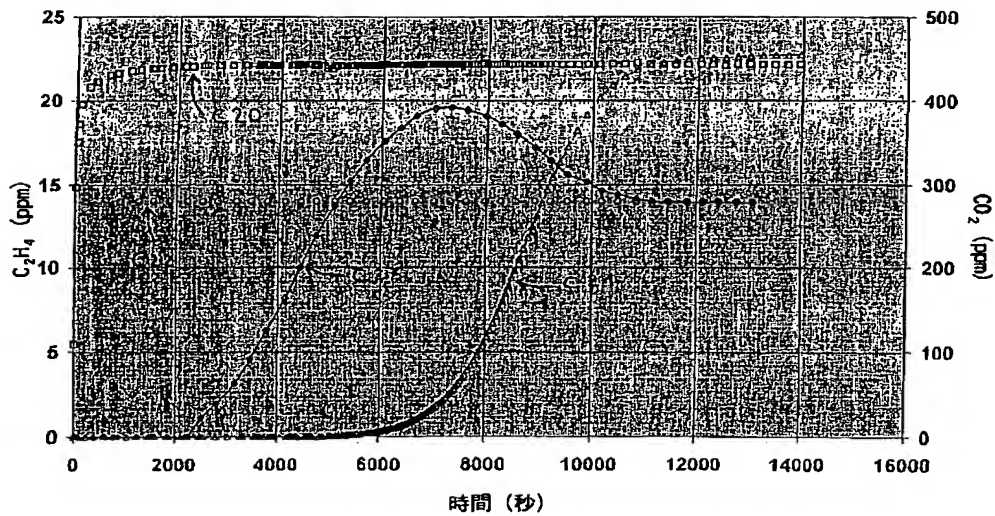
【図 5】本発明に基づく Ca X ゼオライトを用いた N_2 O 及び CO_2 の吸着試験の結果を示す図。

【図 6】比較例として行われた 13 X ゼオライトを用いた N_2 O 及び CO_2 の吸着試験の結果を示す図。

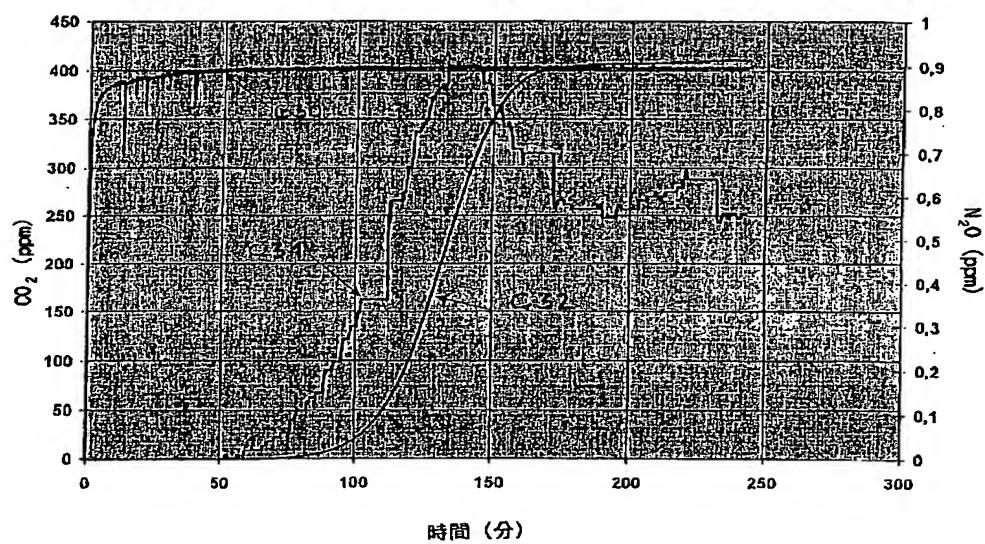
【図 1】



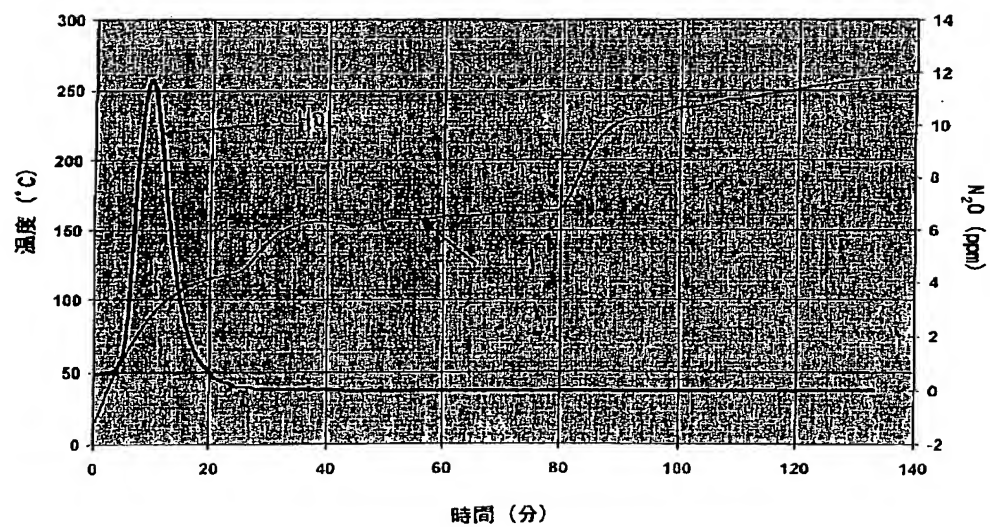
【図 2】



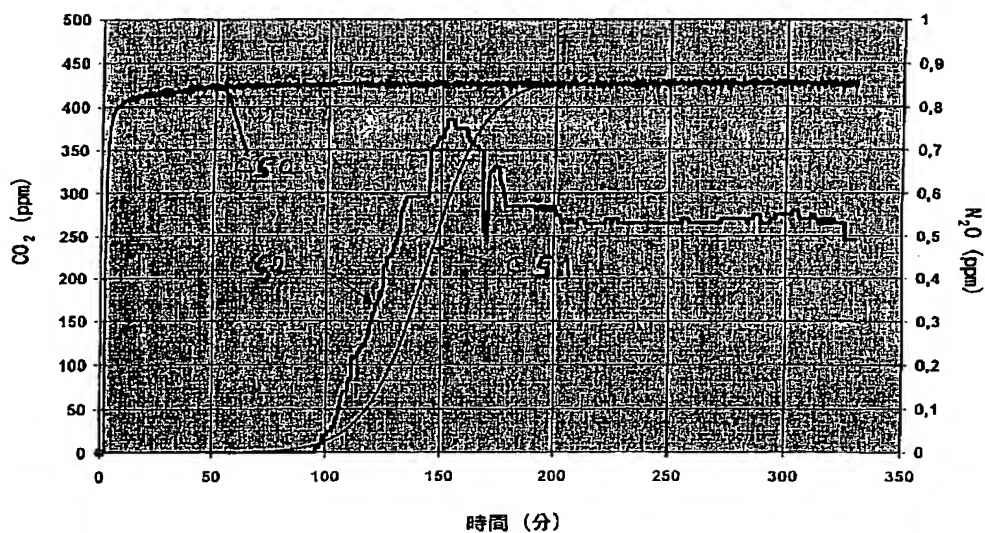
【図 3】



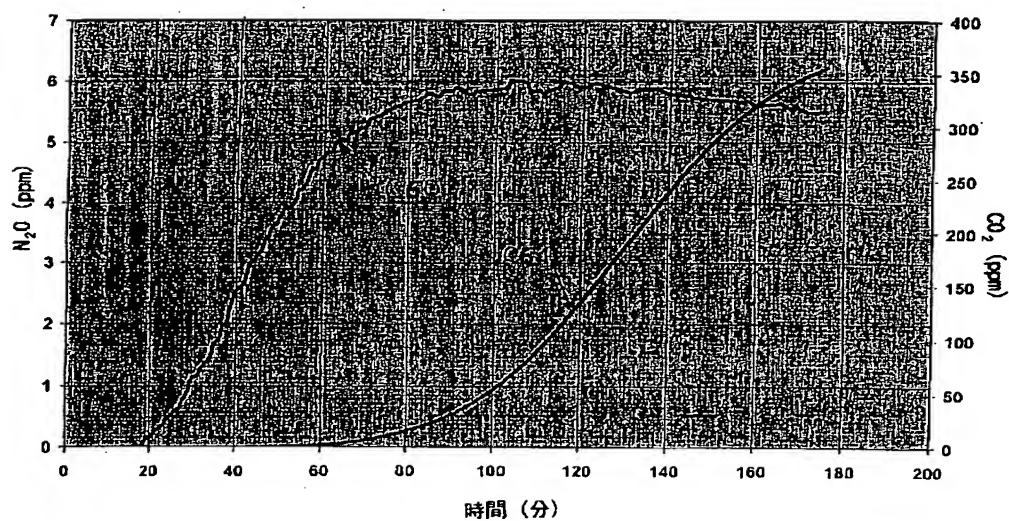
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 01 J 20/34

B 01 J 20/34

E

(72)発明者 ジョルジュ・クラウス
フランス国、75006 パリ、リュ・リット
レ、12

(72)発明者 ジャン・ピエール・ガビラール
フランス国、78610 オファルジ、アレ・
ジョリー・マーデル、13

(72)発明者 セルジュ・モロー
フランス国、78140 ベリジービラクーブ
レイ、リュ・デュ・ジェネラル・エグゼル
マン 22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.